

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN 5)

(11)Publication number : 02-015111

(43)Date of publication of application : 18.01.1990

(51)Int.Cl.

C21C 7/06

(21)Application number : 63-164526

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 30.06.1988

(72)Inventor : MATSUMOTO HIROSHI

## (54) DEOXIDIZER FOR REFINING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To produce a deoxidizer for refining used to remove oxygen dissolved in molten steel after a steel manufacturing stage by preparing a deoxidizer contg. specified percentages of Si and one or more among Li, Na and K.

CONSTITUTION: A deoxidizer consisting of 10-1wt.% Li, Na, K or alloy of two or more kinds of such alkali metals, 60-99wt.% Si and the balance diluent and inevitable elements such as Fe, Mn and Al is prepd. When oxygen in molten steel after a steel manufacturing stage is removed with the deoxidizer, inclusions which hardly undergo plastic deformation during hot rolling, e.g., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> are converted into low m.p. inclusions easy to elongate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

5)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-15111

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)1月18日

C 21 C 7/06

7518-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 精錬用脱酸剤

⑰ 特 願 昭63-164526

⑱ 出 願 昭63(1988)6月30日

⑲ 発 明 者 松 本 洋 兵庫県明石市中崎2-4-1-804

⑳ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所 兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

㉑ 代 理 人 弁理士 植木 久一 外1名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

精錬用脱酸剤

## 2. 特許請求の範囲

Li, Na及びKからなる群から選択される1種又は2種以上を10～1% (重量%の意味、以下同じ) 含むと共に (但し、全量は合金化されているものとする)、Siを60～99%含み、残部が希釈乃至不可避元素からなることを特徴とする精錬用脱酸剤。

## 3. 発明の詳細な説明

### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、製鋼工程を終えた溶鋼中に溶解している酸素を取り除く為に用いられる精錬用脱酸剤に関するものである。

### 〔従来の技術〕

製鋼工程を終えた溶鋼は、その中に含まれている酸素を取り除く為に脱酸剤により脱酸が行なわれる。脱酸剤としては、酸素等との親和力が強く鋼質に悪影響を与えない還元性金属、例えば

Mn, Si, Al等 (又はFe-Mn, Fe-Si合金等) を投入するのが一般的である。脱酸剤が加えられると溶鋼中の酸素は酸化物となって浮上しスラグとして分離・除去されるが、一部は鋼中に分散して容易に浮上分離することのないまま凝固後まで残留し各種非金属介在物となる。

一方自動車用ラジアルタイヤの補強材として使用されるタイヤコード用鋼は、一般に5.5mm<sup>φ</sup>の素線材から0.15～0.38mm<sup>φ</sup>に伸線加工して得られる極細の高強度線材を撚り合わせて製造されるが、伸線や撚り線工程において断線を発生することがあり、これが生産性、歩留まり及び品質の低下を招いている。この様な断線が発生する原因の一つとしては、前記非金属介在物の1種であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系硬質介在物が素材中に含まれていることが挙げられる。又Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系硬質介在物の存在は、ダイス寿命の低下やコードの疲労破断の原因ともなっている。更に自動車エンジン用弁ばねや軸受鋼材においても、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系硬質介在物の存在は、疲労破断や疲労寿命低下の主原因と

なっている。

〔発明が解決しようとする課題〕

こうしたことから、これまで  $Al_2O_3$  系硬質介在物の生成防止の為に技術が多く検討されてきた。これまで開発されてきた技術の多くは、合金添加剤中に不純物として含まれる  $Al$  量を規制して溶鋼中に添加される  $Al$  量を低減したり、或は  $Al_2O_3$  系耐火物の使用を極力避ける等の手段によるものであり、主として  $Al_2O_3$  系硬質介在物の生成量を抑えるという観点からなされたものであった。

しかしながら、溶鋼中に添加される  $Al$  量を徹底的に減少したとしても、取鋼等に付着しているスラグや地金による汚染、合金鉄中の微量不純物、或はどうしても使用せざるを得ない  $Al_2O_3$  系耐火物等に原因して  $Al_2O_3$  系介在物を皆無にすることはほとんど不可能であり、期待する程の効果は得られていない。そればかりか  $Al$  添加量を減少していくと、逆に  $SiO_2$  系介在物が発生し易くなり、この傾向は高  $Si$  鋼に

なるほど顕著である。この  $SiO_2$  系介在物は  $Al_2O_3$  系硬質介在物ほど硬くはないが、それでも熱間圧延に際しても塑性変形しにくく延伸されないで、鋼材の耐疲労特性を悪化させるという不都合があった。

本発明はこうした技術的課題を解決する為になされたものであって、その目的とするところは、非金属介在物含有量の低下を図るという方向ではなく、脱酸した後の鋼材中に含まれることとなった非金属介在物の存在はこれを是認し、この介在物を塑性変形し易いものに形態制御することとしたものであり、鋼材特に高炭素鋼線材の伸線性や耐疲労特性を改善し得る様な精錬用脱酸剤を提供することにある。

〔課題を解決する為の手段〕

上記目的を達成し得た本発明とは、 $Li$ 、 $Na$  及び  $K$  からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を  $10 \sim 1\%$  含むと共に（但し、全量は合金化されているものとする）、 $Si$  を  $60 \sim 99\%$  含み、残部が希釈乃至不可避元素からなる点に要旨

3

を有する精錬用脱酸剤である。

〔作用〕

$Li$ 、 $Na$ 、 $K$  等のアルカリ金属（以下単にアルカリ金属と呼ぶこともある）が溶鋼中に添加されると、該アルカリ金属は溶鋼中の溶存酸素  $[O]$  や介在物中の  $MnO$  等と反応して  $Li_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Na_2O$  等のアルカリ金属酸化物を生成すると考えられる。そこで本発明者らは、酸化物系介在物を含む溶鋼にアルカリ金属酸化物を作用させて該介在物をアルカリ金属酸化物を含んだ状態にすると、該介在物の融点が著しく低下して熱間圧延時に塑性変形し易い介在物となり、鋼材の特性に悪影響を及ぼすことはなくなると考えた。

ところが本発明者らが実験によって確認したところによると、これらのアルカリ金属は溶鋼中に溶解しない上、蒸気圧が非常に高く、又沸点が夫々  $Li$ :  $1336^\circ C$ 、 $Na$ :  $883^\circ C$ 、 $K$ :  $760^\circ C$  と一般的な溶鋼温度（ $1600^\circ C$  程度）よりもはるかに低いので、これらのアルカリ金属

4

を金属として溶鋼中に添加しても有効に作用しないまま沸騰して蒸発損失してしまうという事態に遭遇した。

そこで本発明者らはこうした事態を解消する為更に研究を進めたところ、アルカリ金属を所定量の  $Si$  で希釈したもの（少なくともアルカリ金属の全量を合金化したもの）を脱酸剤として用いれば、添加時の激しい沸騰による蒸発損失を低減することができ、結果的にアルカリ金属が溶鋼に作用し易くなることを突き止めた。そればかりかアルカリ金属を  $Si$  で希釈した脱酸剤を添加すると複合脱酸反応によって  $SiO_2 - R_2O$ 、 $SiO_2 - MnO - R_2O$ 、 $SiO_2 - Al_2O_3 - R_2O$ （但し、 $R$  は  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$  等）等のアルカリ金属酸化物を含んだ介在物が形成し易くなり、これらの介在物は塑性変形し易い形態であることを見出すに至り、ここに本発明を完成した。

本発明者らは、 $100 kg$  高周波誘導溶解炉を用いて、最適なアルカリ金属含有量の検討を行なった。即ち  $0.8\% C$ 、 $0.5\% Mn$  の溶鋼  $80 kg$  中

に、Liを0～12%含むSi合金0.2kgを添加し、5分後に採取したサンプル中の介在物組成をEPMAで分析した。

その結果を第2図に示す。即ち第2図は介在物中に残留するLi、O量と合金中のLi量との関係を示すグラフである。この第2図から明らかな様に、Liの含有量が1%以上となれば介在物中にLi<sub>2</sub>Oの残留が認められ、Liの増加に従ってLi<sub>2</sub>Oの残留量も増大し、介在物形態制御効果が認められた。これに対し10%を超えても介在物組成はそれ以上は殆ど変わらず、Liの効果が飽和した。又Li含有量が10%を超えると合金添加時に激しい沸騰現象が起こり易くなり、溶鋼を飛散させた。これらの現象は、NaやKを用いた場合においても同様に認められた。従って本発明においては、アルカリ金属の含有量は1～10%と規定した。尚最も効果的で好ましい範囲は2～5%程度である。

尚本発明に係る脱酸剤においては、Si及びアルカリ金属以外にFe、Mn、Al等が含まれる

ことは避けられないので、これらの元素がSiに代替し得る範囲についても検討した。その結果FeやMnで希釈するとアルカリ金属の溶解度が減少する傾向があり、あまり多くを含有させることは好ましくないが39%程度(従ってSiの下限は60%)までは許容できた。但し、Alについてはあまり含有量を増すとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系硬質介在物の増大を招き好ましくないで、できるだけ少なくすべきである(1.0%程度まで)。

一方上記アルカリ金属は前述の趣旨から明らかな様に、全量を合金に含有させた状態で添加する必要があるが、本発明に係る脱酸剤の形態は必ずしも全体が合金化されている必要はない。即ち、アルカリ金属の全量が合金化されていさえすれば、脱酸剤自体は混合物の形態であってもよく、要は合金化されたアルカリ金属を含み、上記の組成範囲を満足するものであればその機能を発揮する。

以下実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のもの

7

ではなく、前・後記の趣旨に徹して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

#### 【実施例】

##### 実施例1

タイヤコード用鋼(C:0.82%, Si:0.25%, Mn:0.50%)を240トン転炉で溶製し、転炉出鋼時に本発明に係る脱酸剤(Si:90%, K:3%, Al:0.2%, 残部Fe)700kgとFe-Mn合金1500kgの混合物を添加した後、循環脱ガス法(RH法)で真空脱ガスし、ブルーム連铸で铸造した。

##### 実施例2

実施例1と同じ溶鋼を用い、転炉出鋼時にFe-Mn合金1500kgのみを添加し、溶鋼取鍋加熱精錬装置(以下LFと略称する)によるアーク加熱精錬中に本発明の脱酸剤(Si:90%, Li:2%, Al:0.5%, 残部Fe)700kgを合金の形で添加し、その後ブルーム連铸で铸造した。

8

##### 実施例3

実施例1、2と同じ溶鋼を用い、転炉出鋼時にFe-Mn合金1500kgと通常(市販品の意味、以下同じ)のFe-Si合金(Si:77%, Al:0.2%, 残部Fe)580kgを添加した後、LFでアーク加熱精錬中に本発明の脱酸剤(Si:89%, Li:5%, Al:0.5%, 残部Fe)の200kgを添加し、ブルーム連铸で铸造した。

##### 比較例1(実施例1に対して)

実施例1と同じ溶鋼を用い、転炉出鋼時にFe-Mn合金1500kgと通常のFe-Si合金(Si:77%, Al:0.2%, 残部Fe)800kgを添加した後、RH法で真空脱ガスし、ブルーム連铸で铸造した。

##### 比較例2(実施例2、3に対して)

実施例1と同じ溶鋼を用い、転炉出鋼時にFe-Mn合金1500kgのみを添加し、LFによるアーク加熱精錬中に通常のFe-Si合金(Si:77%, Al:0.2%, 残部Fe)

800 kgを添加した後、ブルーム連鋳で鋳造した。

上記実施例1～3及び比較例1、2によって得られたブルームから熱間圧延で5.5 mm<sup>2</sup>のタイヤコード用線材を製造し、その中央部の圧延方向縦断面の介在物の大きさ及びその分布を顕微鏡で観察した。尚上記観察は上記実施例及び比較例の各チャージから5.5 × 15 (mm)の顕微鏡面を各10個ずつ測定し、その平均値を求めた。又各チャージは3回ずつ繰り返した。介在物の大きさは介在物の厚みで評価した。尚この介在物が延伸し易く形態制御されていれば、圧延時に糸の様に延びて介在物の厚みは非常に小さくなる。

測定結果を第1図に示す。この第1図から明らかな様に、実施例1～3においては径が7.5 μm以上の介在物が認められず、ほとんどが実質的に無害な5.0 μm未満の介在物に制御されていることが理解される。これに対して比較例においては、10 μm以上の介在物も認められている。この様に本発明に係る脱酸剤を添加することによ

て介在物組成が低融点の圧延し易いものに变化していることがよく分かる。

尚介在物組成をEPMAで定量分析したところ、介在物中のアルカリ金属酸化物量は比較例では0～2%であったのに対し、実施例においては5～20%の含有量が認められた。

#### 【発明の効果】

以上述べた如く本発明によれば、前述した組成の脱酸剤を用いることによって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系やSiO<sub>2</sub>系の様に熱間圧延時に塑性変形しにくい介在物も低融点の延伸し易い形態に制御することができる。又このような効果が発揮できる本発明脱酸剤は、高炭素鋼線材に限らず、耐疲労特性が要求される鋼材や、硬質介在物によって表面形状が害される恐れのある鋼板においても適用できる。

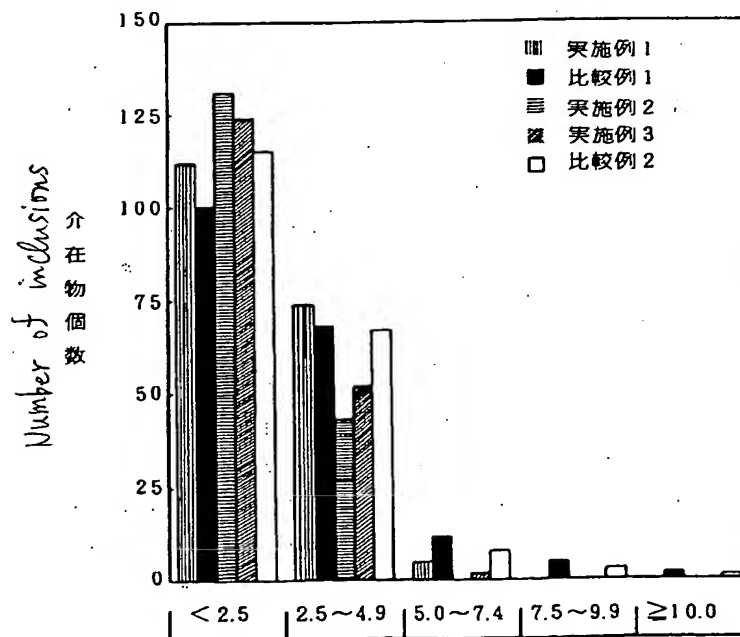
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例及び比較例の各種鋼材における介在物の分布を示すグラフ、第2図は脱酸剤中のSi含有量と介在物中のSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量の関係を示すグラフである。

1 1

1 2

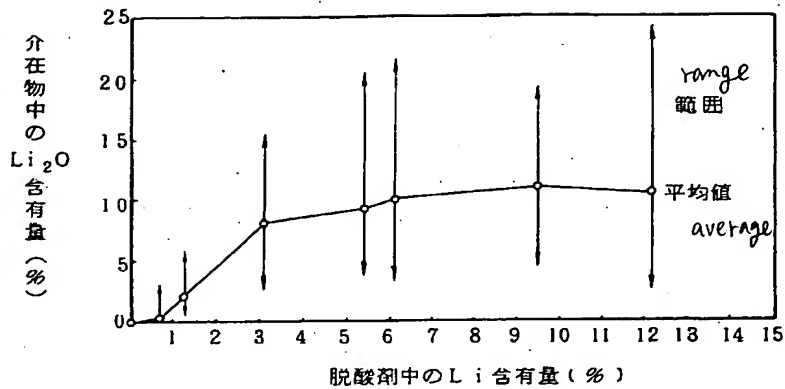
第 1 図



介在物径 (μm)  
Size of inclusion

第 2 図

*Li<sub>2</sub>O content in inclusion(%)*



*Li content in deoxidizer*